

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

09 日本国特許庁 (JP)

特許出願公開

12 公開特許公報 (A)

昭58-119346

5) Int. Cl.³

B 01 J 23/88

// C 07 C 45/35

47/22

識別記号

庁内整理番号

6674-4G

7824-4H

7442-4H

43 公開 昭和58年(1983)7月15日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 6 頁)

54 プロピレン酸化用触媒

21 特 願 昭57-406

22 出 願 昭57(1982)1月6日

72 発 明 者 高田昌博

竜野市揖西町中垣内甲1471の38

72 発 明 者 青木龍次

姫路市余部区下余部317-2

72 発 明 者 佐藤高久

姫路市南車崎2丁目1番12-81

0

71 出 願 人 日本触媒化学工業株式会社

大阪市東区高麗橋5丁目1番地

74 代 理 人 山口剛男

明 細 書

1 発明の名称

プロピレン酸化用触媒

2 特許請求の範囲

- (i) 3.0 ~ 10.0 mm の外径で長さが外径の 0.5 ~ 2.0 倍の外形を有しかつ内径が外径の 0.1 ~ 0.7 倍となるように長さ方向に開孔を有するリング状触媒であり、触媒組成物か下記一般式で示されることを特徴とするプロピレン酸化用触媒。



(ここで、Mo はモリブデン、W はタングステン、Bi はビスマス、Fe は鉄、O は酸素、A はニッケルまたはコバルトの中から選ばれた少なくとも 1 種の元素、B はアルカリ金属、アルカリ土類金属およびタリウムの中から選ばれた少なくとも 1 種の元素、C はリン、ヒ素、ホウ素およびニオブの中から選ばれた少なくとも 1 種の元素、D は珪

素、アルミニウムおよびチタニウムの中から選ばれた少なくとも 1 種の元素を表わす。また添字の a, b, c, d, e, f, g, h, x はそれぞれ Mo, W, Bi, Fe, A, B, C, D および O の原子数を表わし、a = 2 ~ 12, b = 0 ~ 1.0, c = a + b = 12 としたとき、C = 0.1 ~ 1.0, d = 0.1 ~ 10.0, e = 2 ~ 20, f = 0.005 ~ 3.0, g = 0 ~ 4, h = 0.5 ~ 15, x は各々の元素の原子価によって定まる数値をとる。)

3 発明の詳細な説明

本発明はプロピレンを空気または分子状態集合有ガスとともに接触気相酸化せしめ、アクロレインを高い選択性と高い収率でえるための触媒に関する。

プロピレンを接触気相酸化してアクロレインを製造するための触媒はすでに多数提案され、そのうちのいくつかは工業的にも使用されている。たとえば、特公昭 47-42242 号、特公昭 47-42242 号、特公昭 47-42813 号、特公昭 47-27490 号、特公昭 47-

41329号、特公昭48-4762号、特公昭48-4763号、特公昭48-4764号、特公昭48-4765号、特公昭47-29881号、特公昭47-32050号、特公昭47-30251号、特公昭47-21081号、特開昭50-13308号、特開昭49-30308号、特開昭47-17711号各公報がある。これらの公報明細書に開示された触媒はいずれもモリブデンを基礎とした触媒組成物を球状ないし円柱状に成型したものが実用化されている。

しかしながら、これらの提案になる触媒は実際工業的に使用されているとはいえず、その明細書の実施例に記載されているようにアクロレインを高選択率、高収率で与えることはできず、はるかに低い水準の実績を呈しているにすぎないことも事実である。実際工業的に使用する場合、当該接触気相酸化反応が非常に発熱的であるために、触媒層の中にホットスポットという局部的異常高温帯が発生して過度の酸化反応が起つたり、触媒の充填層高が大きいため触媒層中での圧力が触媒層の入口から出口に向つていろいろに変化していきため

1種の元素、Dはシリコン、アルミニウムおよびチタニウムの中から選ばれた少なくとも1種の元素を張らす。また添字のa, b, c, d, e, f, g, h, xはそれぞれMo, W, Bi, F, A, B, C, DおよびOの原子数を表わし、 $a=2\sim12$, $b=0\sim10$ で $a+b=12$ としたとき、 $c=0.1\sim10.0$, 好ましくは $0.5\sim5.0$, $d=0.1\sim10.0$ 好ましくは $0.5\sim5.0$, $e=2\sim20$ 好ましくは $3\sim15$, $f=0.005\sim\overset{3.0}{\text{---}}$ 好ましくは $0.01\sim2.5$, $g=0\sim4$ 好ましくは $0\sim2$, $h=0.5\sim15$ 好ましくは $1\sim10$, xは各元素のとり原子価によつて定まる数値をとる。))

本発明が特定する上記触媒は、プロピレンからアクロレインを製造するのに有利であるばかりでなく、アクロレインとアクリル酸の合計収率の面でもきわめて高水準であり、したかつてアクリル酸製造プロセスにおける前段触媒としても有利に使用されることが明らかにされた。

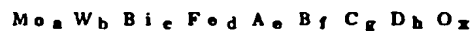
本発明によるすぐれた触媒性能は、以下の実施例で具体的に示されるか、その奏する効果を具体

的に理想的な反応からかけ離れているためであろう。

本発明者らはかかる不都合を排除し、アクロレインを高い選択性でかつ高い収率で与えるための触媒を探索した結果、球状ないし円柱状の形状の触媒よりもすぐれた本発明触媒の形状を見出したものである。

すなわち、本発明は以下の如く特定される。

- (i) $3.0\sim10.0$ mmの外径で長さか外径の $0.5\sim2.0$ 倍の外形を有しかつ内径か外径の $0.1\sim0.7$ 倍となるように長さ方向に開孔を有するリング状触媒であり、触媒組成物が下記一般式で示されることを特徴とするプロピレン酸化用触媒。



(ここで、Moはモリブデン、Wはタングステン、Biはビスマス、Fは鉄、Oは酸素、Aはニッケルまたはコバルトの中から選ばれた少なくとも1種の元素、Bはアルカリ金属、アルカリ土類金属およびタリウムの中から選ばれた少なくとも1種の元素、Cはリン、ヒ素、ホウ素およびニオブの中から選ばれた少なくとも

的に挙げれば、以下の如き要件となる。

- (i) 触媒の形状を上記特定になるリング状にしたことにより、触媒の幾何学的表面積が増大し、それにつれてプロピレンの転化率が増加し、かつ触媒細孔内で生成したアクロレインの細孔内拡散が脱離、拡散時の通路の短縮とあいまって、円柱状のものに比べてすみやかになり、逐次反応であるアクロレインからアクリル酸、酢酸、二酸化炭素、一酸化炭素への反応が低下する。
- (ii) リング状触媒にすることで当然予想されるのであるが、触媒層中での圧力損失が激し、工業生産におけるブローの電力費を低減することが可能となる。これは、後述の実施例8および比較例1からも明らかなことであるが、外径 6.0 mm、長さ 6.6 mmの円柱状触媒を用いた場合と外径 5.0 mm、長さ 5.5 mm、開孔内径 2.0 mmのリング状触媒を用いた場合と触媒層での圧力損失が同水準となり、触媒をより小粒径化することにより触媒の幾何学的な

表面積が増大しその分だけ高活性、高得率を目的とする工夫が可能となるという利点をもたらすことになる。

(四) また、本発明の触媒は触媒寿命が伸びるという利点を有している。すなわち、一般に接触気相酸化が非常に発熱的であるために起こる局所異常高温帯の温度を、リング状触媒にすることによる除熱効果の増大と、先に述べたアクリル酸、酢酸、三酸化炭素、一酸化炭素への逐次反応による発熱の減少があいまつて、ホットスポットの温度が低下し、反応中に触媒成分の一つであるモリブデンの飛散が原因で起こる圧力損失の上昇率が小さくなり触媒の寿命をのばす結果となる。

本発明にかかる触媒は公知の方法により調製される。たとえば、触媒組成物を沈殿法、混練法などにより粉体もしくは粘土状にまで固形化し、これに必要に応じてカーボンブラック、ステアリン酸、デンプン、ポリアクリル酸、鉱油または植物油さらに水などを少量加えて錠剤機や押出成型機

きわめて良好な触媒性能を発揮することかわかつた。肉厚は薄くしすぎると触媒の強度低下を招くので、1.0 mm以上であることが好ましい。

本発明による接触気相酸化反応は原料ガス組成として1~10容量%のプロピレン、5~18容量%の分子状酸素、0~60容量%の水蒸気及び20~70容量%の不活性ガス、たとえば窒素、炭酸ガスなどからなる混合ガスを前記のようにして調製された触媒上に250~450℃の温度範囲及び常圧~10気圧の圧力下、0.5~10.0秒の接触時間で導入することによつて遂行される。

次に実施例及び比較例によつて本発明をさらに詳細に説明するが本発明はこれら実施例に限定されるものではない。本明細書における転化率、選択率および単流収率はそれぞれ次の通り定義される。

$$\text{転化率(\%)} = \frac{\text{反応したオレフィンのモル数}}{\text{供給したオレフィンのモル数}} \times 100$$

$$\text{選択率(\%)} = \frac{\text{生成した不飽和カルボニルのモル数}}{\text{反応したオレフィンのモル数}} \times 100$$

などでリング状に成型し、150~450℃の温度下空気気流中ないし酸素気流中焼成し触媒化合物としての触媒をえる。

本発明にかかる触媒化合物の原料は、上述の如き調製工程において化合物の形に分解されうる化合物が推奨される。たとえば硝酸塩、アンモニウム塩、有機酸塩、水化合物、化合物、金属酸、金属酸アンモニウム塩などである。アルカリ金属としてはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムのうちから選ばれ、とくにカリウム、ルビジウム、セシウムが好ましい。アルカリ土類金属としてはマグネシウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウムのうちから選ばれ、とくにカルシウム、バリウムが好ましい。

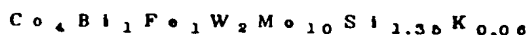
本発明特定になる元素組成の触媒化合物であっても、上記特定になる形状を外れると、工業的な使用に際しては、所期の性能を達成しえないことは、後述の比較例に見る如くであるが、さらに好ましい形状としては、リング形成の肉厚部の平均厚さが1.0~4.0 mmとなるように成型されるとき、

$$\text{単流収率(\%)} = \frac{\text{生成した不飽和カルボニルのモル数}}{\text{供給したオレフィンのモル数}} \times 100$$

実施例 1

蒸留水3000mlを加熱攪拌しつつモリブデン酸アンモニウム2124g、パラタングステン酸アンモニウム648gを溶解してこれをA液とした。

別に硝酸コバルト1400gを400mlの蒸留水に、硝酸オニ鉄486gを400mlの蒸留水に、硝酸ピスマス584gを濃硝酸120mlを加えて酸性とした蒸留水600mlに溶解させ、この三種の硝酸塩溶液の混合液を上記A液に滴下した。引き続き、20重量%シリカ含有のシリカゾル488g及び水酸化カリウム404gを300mlの蒸留水に溶解した液を加えた。かくして生じた懸濁液を加熱攪拌蒸発乾固せしめたのち粉碎し、外径6.0mm、長さ6.6mm、穴径1.0mmに成型し、空気流通下450℃で6時間焼成した。この触媒化合物の元素組成は原子比で



である。

こうして得られた触媒 1500ml を直径 25.4 mm の鋼鉄製反応管に長さ 2960 mm 充填し、反応温度 320℃で、プロピレン 7 容量%、酸素 12.6 容量%、水蒸気 10 容量%、窒素 70.4 容量% から成る組成の混合ガスを導入し、接触時間 2.25 秒で反応せしめた。反応中の圧力損失、 ΔT (反応温度とホットスポット部での温度との差) 及び収率を表 1 に示す。

実施例 2

実施例 1 の場合の開孔内径を 2.0 mm にした以外は実施例 1 と同様の触媒を調製し、同様の反応を行なった。反応中の圧力損失、 ΔT 及び収率を表 1 に示す。

実施例 3

実施例 1 の場合の開孔内径を 3.0 mm にした以外は実施例 1 と同様の触媒を調製し、同様の反応を行なった。反応中の圧力損失、 ΔT 及び収率を表 1 に示す。

セシウムを加えること、および 20 重量% シリカゾールと同時に二酸化チタンを加えること以外は全く実施例 1 と同様に調製し元素組成

$\text{Mo}_{10}\text{Bi}_1\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_4\text{Si}_{1.35}\text{W}_2\text{C}_{0.02}\text{Ti}_{1.1}$ なる触媒化合物を外径 8.0 mm、長さ 8.8 mm、開孔内径 3.0 mm に成型し、実施例 1 と全く同様に反応を行なった。反応中の圧力損失、 ΔT 及び収率を表 1 に示す。

比較例 3

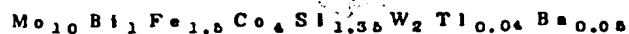
実施例 5 の触媒を外径 8.0 mm、長さ 8.8 mm の円柱状に成型し、実施例 1 と全く同様に反応を行なった。反応中の圧力損失、 ΔT 及び収率を表 1 に示す。

比較例 1

実施例 1 の触媒で外径 6.0 mm、長さ 6.6 mm の円柱状に成型し、実施例 1 と全く同様に反応を行なった。反応中の圧力損失、 ΔT 及び収率を表 1 に示す。

実施例 4

実施例 1 において、水酸化カリウムにかえて、硝酸ナトリウムと硝酸バリウムを用い、実施例 1 と同様に調製して酸素を除く元素組成



なる触媒化合物を外径 4.0 mm、長さ 4.4 mm、穴径

1.0 mm に成型し実施例 1 と全く同様に反応を行なった。反応中の圧力損失、 ΔT 及び収率を表 1 に示す。

比較例 2

実施例 4 の触媒を外径 4.0 mm、長さ 4.4 mm の円柱状に成型し、実施例 1 と全く同様に反応を行なった。反応中の圧力損失、 ΔT 及び収率を表 1 に示す。

実施例 5

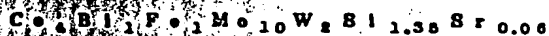
実施例 1 において、硝酸カリウムに代えて硝酸

表 1

触媒形状	プロピレン 転化率 (モル%)	選択率 アクリレン (モル%)	選択率 アクリレン (モル%)	圧力損失 ΔT (℃)	圧力損失 (mmHg)
実施例 1 6.0mmφ×6.6mmL (開孔内径 1mm)	96.2	86.6	10.2	68	130
実施例 2 6.0mmφ×6.6mmL (開孔内径 2mm)	96.0	90.6	6.8	60	110
実施例 3 6.0mmφ×6.6mmL (開孔内径 3mm)	95.5	92.3	5.2	51	90
比較例 1 6.0mmφ×6.6mmL	95.5	83.9	12.8	75	140
実施例 4 4.0mmφ×4.4mmL (開孔内径 1mm)	98.0	88.7	8.1	74	170
比較例 2 4.0mmφ×4.4mmL	96.8	84.6	11.5	86	210
実施例 5 8.0mmφ×8.8mmL (開孔内径 3mm)	91.5	90.4	6.6	40	65
比較例 3 8.8mmφ×8.8mmL	90.3	85.6	10.2	53	80

実施例 6

実施例1において硝酸カリウムにかえて硝酸ストロンチウムを用いること以外は全く実施例1と同様に調製し、酸素を除く元素組成が原子比で



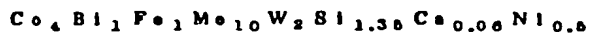
なる触媒化合物を外径6.0mm、長さ6.6mm、開孔内径2.0mmに成型し、実施例1と全く同様に反応を行なった。反応中の圧力損失、 ΔT 及び収率を表2に示す。

比較例 4

実施例6の触媒化合物を外径6.0mm、長さ6.6mmの円柱状に成型し、実施例1と全く同様に反応を行なった。反応中の圧力損失、 ΔT 及び収率を表2に示す。

実施例 7

実施例1において、水酸化カリウムにかえて硝酸カルシウムを用いることと、シリカゾル及び硝酸カルシウムを加えた後に五酸化ニオブを添加する以外は全く実施例1と同様に調製し、酸素を除く元素組成が原子比で



なる触媒化合物を外径6.0mm、長さ6.6mm、開孔内径2.0mmに成型し、実施例1と同様に反応を行なった。反応中の圧力損失、 ΔT 及び収率を表2に示す。

比較例 5

実施例7の触媒化合物を外径6.0mm、長さ6.6mmの円柱状に成型し、実施例1と同様に反応を行なった。反応中の圧力損失、 ΔT 及び収率を表2に示す。

	触媒形状	プロレン転化率(モル%)	原料組成(モル%)		ΔT ($^{\circ}\text{C}$)	圧力損失(mmHg)
			クロロベンゼン	アクリロニトリル		
実施例6	6.0mm \times 6.6mmL (開孔内径2mm)	95.4	90.5	6.5	56	110
比較例4	6.0mm \times 6.6mmL	94.8	84.2	11.8	70	140
実施例7	6.0mm \times 6.6mmL (開孔内径2mm)	95.9	89.2	7.8	60	110
比較例5	6.0mm \times 6.6mmL	95.2	82.8	13.3	75	140

実施例 8

実施例1におけると同じ触媒化合物を外径5.0mm、長さ5.5mm、開孔内径2.0mmに成型し、実施例1と同様の条件で反応させた。反応中の圧力損失は比較例1と同じ値となつた。反応中の ΔT 及び収率を表3に示す。

	触媒形状	プロピレン 転化率 (モル%)	吸収率 (モル%)			ΔT ($^{\circ}C$)
			アクリレン	アクリレン	合計	
実施例 8	5.0mm ϕ ×5.5mmL (開孔内径2mm)	97.2	89.0	8.3	8.1	7.0
比較例 1	6.0mm ϕ ×6.6mmL	95.5	83.9	12.6	12.0	7.5

アンモニウムの代わりに硼酸を用いること以外は全く実施例 1 と同じ方法で、配素を除く元素組成



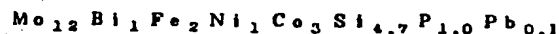
なる触媒化合物を外径 6.0 mm、長さ 6.6 mm、開孔内径 2.0 mm に成型し、空気流通下 500 $^{\circ}C$ で 6 時間焼成した。こうして得られた触媒を実施例 1 と同様に反応を行なった。反応中の圧力損失、 ΔT 及び収率を表 4 に示す。

比較例 7

実施例 9 の触媒化合物を外径 6.0 mm、長さ 6.6 mm の円柱状に成型し、実施例 1 と同様に反応を行なった。反応中の圧力損失、 ΔT 及び収率を表 4 に示す。

実施例 9

硝酸コバルトと同時に硝酸ニッケルを添加すること、硝酸カリウムにかえて硝酸ルビジウムを用いること、およびパラタングステン酸アンモニウムの代わりにリン酸を添加すること以外は全く実施例 1 と同じ方法で元素組成



なる触媒化合物を外径 6.0 mm、長さ 6.6 mm、開孔内径 2.0 mm に成型し、空気流通下 500 $^{\circ}C$ で 6 時間焼成した。こうして得られた触媒を実施例 1 と同様に反応を行なった。反応中の圧力損失、 ΔT 及び収率を表 4 に示す。

比較例 6

実施例 6 の触媒を外径 6.0 mm、長さ 6.6 mm の円柱状に成型し、実施例 1 と同様に反応を行なった。反応中の圧力損失、 ΔT 及び収率を表 4 に示す。

実施例 10

硝酸コバルトと同時に硝酸ニッケル及び硝酸アルミニウムを添加すること、パラタングステン酸

	触媒形状	プロピレン 転化率 (モル%)	吸収率 (モル%)		ΔT ($^{\circ}C$)	圧力損失 (mmHg)
			アクリレン	アクリレン		
実施例 9	6.0mm ϕ ×6.6mmL (開孔内径2.0mm)	94.5	84.7	10.1	9.5	110
比較例 6	6.0mm ϕ ×6.6mmL	94.0	78.9	13.3	12.5	140
実施例 10	6.0mm ϕ ×6.6mmL (開孔内径2.0mm)	93.4	80.0	10.8	10.1	110
比較例 7	6.0mm ϕ ×6.6mmL	92.8	76.1	13.7	12.7	140